



<b>(51) 国際特許分類6</b> <b>C08L 83/04, 67/02, 69/00, 71/02, C08K</b> <b>5/10, 5/20, C08J 5/18, 9/26, B32B 27/00,</b> <b>C01B 33/12, H01L 21/3205, 21/316</b>	<b>A1</b>	<b>(11) 国際公開番号</b> <b>WO99/03926</b>  <b>(43) 国際公開日</b> 1999年1月28日 (28.01.99)
<b>(21) 国際出願番号</b> PCT/JP98/03186  <b>(22) 国際出願日</b> 1998年7月15日 (15.07.98)  <b>(30) 優先権データ</b> 特願平9/189767 1997年7月15日 (15.07.97) JP  <b>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)</b> 旭化成工業株式会社 (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒530-8205 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号 Osaka, (JP) <b>(72) 発明者 ; および</b> <b>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ)</b> 井岡崇明(IOKA, Takaaki)[JP/JP] 〒416-0939 静岡県富士市川成島100 Shizuoka, (JP) 田辺恒彰(TANABE, Tsuneaki)[JP/JP] 〒417-0855 静岡県富士市三ツ沢1020-41 Shizuoka, (JP) <b>(74) 代理人</b> 弁理士 樋口 武(HIGUCHI, Takeshi) 〒165-0033 東京都中野区若宮2丁目51番9号 Tokyo, (JP)		<b>(81) 指定国</b> AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  添付公開書類 国際調査報告書
<b>(54) Title: ALKOXYSILANE/ORGANIC POLYMER COMPOSITION FOR THIN INSULATING FILM PRODUCTION AND USE THEREOF</b>  <b>(54) 発明の名称 絶縁薄膜製造用アルコキシシラン-有機ポリマー組成物、及びその用途</b>  <b>(57) Abstract</b> An alkoxyasilane/organic polymer composition for the production of thin insulating films which comprises (A) a specific alkoxyasilane, (B) a specific organic polymer, and (C) a solvent which is for the alkoxyasilane (A) and the organic polymer (B) and comprises an organic solvent having an amide group and/or an ester group; a thin insulating film of a silica/organic polymer composite obtained by forming the composition into a thin film, subjecting the alkoxyasilane in the thin film to hydrolysis and condensation with dehydration to cause the alkoxyasilane to gel, and removing the solvent remaining in the film; and a thin porous silica film obtained from the thin composite film by removing the organic polymer therefrom. The two films not only have a low permittivity and are suitable for use as an insulating layer for a multilayer wiring structure of a semiconductor element, but also can be produced by a method easily practicable in current semiconductor element production processes.		

(57)要約

(A) 特定のアルコキシシラン；(B) 特定の有機ポリマー；及び(C) アルコキシシラン(A) 及び有機ポリマー(B) の溶媒であって、アミド基及び／又はエステル基を有する有機溶媒を含む溶媒、を包含してなる、絶縁薄膜製造用アルコキシシラン-有機ポリマー組成物が開示される。本発明の組成物を成形して薄膜を形成させ、得られた薄膜中のアルコキシシランを加水分解・脱水縮合反応させてアルコキシシランをゲル化し、そして残存する溶媒を除去して得られるシリカー有機ポリマー複合体薄膜、及び複合体薄膜より有機ポリマーを除去して得られる多孔質シリカ薄膜は、誘電率が低く、半導体素子の多層配線構造体用の絶縁層として適しているのみならず、現行の半導体素子製造プロセスにおいて容易に実施可能な方法で製造することが可能である。また、上記の組成物を用いて得られる絶縁性複合体薄膜、及び該絶縁性複合体薄膜から得られる多孔性シリカ薄膜、並びにそれらの用途が開示される。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AM	アルメニア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AT	オーストリア	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AU	オーストラリア	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	ML	マリ	UA	ウクライナ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
CA	カナダ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	US	米国
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CG	コンゴ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CH	スイス	IN	インド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラビア
CI	コートジボワール	IS	アイスランド	NL	オランダ	ZW	ジンバブエ
CM	カメルーン	IT	イタリア	NO	ノルウェー		
CN	中国	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CU	キューバ	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CY	キプロス	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
CZ	チェコ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	KR	韓国	RU	ロシア		
DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
EE	エストニア	LC	セントルシア	SE	スウェーデン		
ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール		

## 明 細 書

絶縁薄膜製造用アルコキシシラン-有機ポリマー組成物、及びその用途

## 技術分野

本発明は、絶縁薄膜製造用アルコキシシラン-有機ポリマー組成物に関する。更に詳しくは、本発明は、(A) 特定のアルコキシシラン、(B) 特定の有機ポリマー、並びに (C) アルコキシシラン (A) 及び有機ポリマー (B) の溶媒であってアミド基及び／又はエステル基を有する有機溶媒を含む溶媒、を包含してなる絶縁薄膜製造用アルコキシシラン-有機ポリマー組成物に関する。本発明の組成物を原料として用いることにより、現行の半導体素子製造プロセスにおいて容易に実施可能な方法で、誘電率の低い、半導体素子の多層配線構造体用の絶縁層を製造することが可能となる。また本発明は、上記の組成物を用いて得られる薄膜より構成されてなる絶縁層及びその上に形成された配線を包含する、半導体素子の多層配線構造体、及び該多層配線構造体を包含してなる半導体素子に関する。

## 従来技術

L S I をはじめとする半導体素子の多層配線構造体用の絶

緑層の素材としては、従来誘電率が4.0～4.5であるシリカなどが一般的に用いられてきた。しかし近年、LSI等の半導体素子の配線は高密度化の一途をたどっており、これに伴って基板上の隣接する配線間の距離が狭まっている。その結果、絶縁体を挟んで隣接する配線がコンデンサーとして機能しうるようになる。この時、絶縁体の誘電率が高いとコンデンサーの静電容量が増大し、その結果配線を通じて伝達される電気信号の伝達の遅延が顕著となるため、問題となっている。このような問題を解決するため、多層配線構造体用の絶縁層の素材として、誘電率のより低い物質を用いることが検討されている。

現在知られている最も誘電率が低い物質はポリテトラフルオロエチレンであり、その誘電率の値は1.9程度であるが、一般にフッ素系高分子は基板や配線との密着性や耐熱性が劣るため、多層配線構造体用の絶縁層の素材としては問題があり、その上近年、絶縁層の誘電率を1.9未満とすることが要求されるようになってきている。

そこで、例えば既存の素材を多孔質にして、誘電率が1である空気との複合体としたものから構成された、誘電率がより低い絶縁層を得ようとする試みがなされている。多孔質として代表的なものはシリカエアロゲルである。しかしシリカエアロゲルの製造には超臨界乾燥を行うことが必須である。そのためシリカエアロゲルの製造には長時間を要し、また非

常に繁雑な工程と特別な装置を必要とするので、シリカエアロゲルから構成された絶縁層の製造工程を、現行の半導体素子製造プロセスに導入することは事実上不可能である。

また米国特許第5, 472, 913号公報には、特殊な手法を用いて超臨界乾燥を行わずに多孔質シリカを得る方法が開示されている。しかし、そのプロセスはやはり極めて複雑であるため、この方法を用いて、多孔質シリカから構成された絶縁層の製造工程を現行の半導体素子製造プロセスに導入することは困難である。

一方、Journal of Macromolecular Science-Chemistry, A27, 13-14 p. 1603 (1990) には、ある特殊な有機ポリマーの存在下でアルコキシシランの加水分解・脱水縮合反応を起こさせてアルコキシシランをゲル化することによって、均質な有機-無機複合体を得、得られた複合体を加熱・焼成し、有機ポリマーを熱分解して除去することにより、多孔質シリカを得る方法が開示されている。しかしこの方法で用いることができるとされている有機ポリマーはいずれも、その全量を熱分解して除去するために空气中600℃以上に加熱することが必要であるため、この方法を用いて、多孔質シリカから構成された絶縁層の製造工程を現行の半導体素子製造プロセスに導入することはできない。

更に、上記 Journal of Macromolec

ular Science の方法に類似した方法により多孔質薄膜等を製造する方法として、日本国特開平 8-245278 号及び 7-100389 号、並びに WO 97/06896 に記載の方法が知られている。

日本国特開平 8-245278 号には、ポリエチレングリコールを添加した金属アルコキシド溶液を基板にコーティングした後、加熱・焼成することによりセラミックス多孔質薄膜を製造する方法が開示されている。

また、日本国特開平 7-100389 号には、有機ポリマーの存在下で金属アルコキシド等を加水分解・縮合させた後、焼成することにより石油精製用触媒担体を製造する方法が開示されている。

更に、WO 97/06896 には、金属アルコキシド、酸及び有機ポリマーを、第 1 溶媒及び水からなる混合溶媒に溶解することによりコーティング溶液を調製し、この溶液をガラス基板に塗布し、基板上に形成されたゲルフィルムを乾燥し、ゲルフィルムを第 2 溶媒に浸し、膜の中から有機ポリマーを抽出させた後、ゲルフィルムを焼成することにより多孔質金属オキシドフィルムを製造する方法が開示されている。

しかし、日本国特開平 8-245278 号及び 7-100389 号、並びに WO 97/06896 の方法では、有機ポリマーと金属アルコキシドの溶媒としてアルコールが用いられている。この場合、後述するような理由により得られる多

孔質の空隙率が小さくなってしまいうため、半導体素子の多層配線構造体用の絶縁層として適する、誘電率の低い多孔質を得ることはできない。

以上より明らかな通り、現行の半導体素子製造プロセスにおいて容易に実施可能な方法で、誘電率の低い、半導体素子の多層配線構造体用の絶縁層を製造することは不可能であった。

#### 発明の概要

このような状況下において、本発明者らは、誘電率が低く、且つ現行の半導体素子製造プロセスにおいて容易に実施可能な方法で製造することが可能な、半導体素子の多層配線構造体用の絶縁層を開発すべく鋭意研究を行った。その結果意外にも、(A) 特定のアルコキシシラン、(B) 特定の有機ポリマー、並びに (C) アルコキシシラン (A) 及び有機ポリマー (B) の溶媒であってアミド基及び／又はエステル基を有する有機溶媒を含む溶媒、を包含してなる組成物を成形して薄膜を形成させ、得られた薄膜を熱処理することによって得られるシリカー有機ポリマー複合体薄膜、及び複合体薄膜より有機ポリマーを除去して得られる多孔質シリカ薄膜が、誘電率が低く、半導体素子の多層配線構造体用の絶縁層として適しているのみならず、現行の半導体素子製造プロセスにおいて容易に実施可能な方法で製造することが可能であるこ

とを見いだし、本発明を完成した。

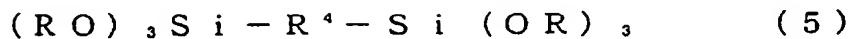
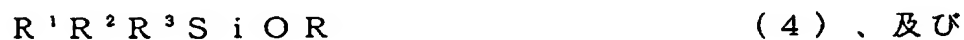
従って、本発明の一つの目的は、誘電率が低く、且つ現行の半導体素子製造プロセスにおいて容易に実施可能な方法で製造することが可能な、半導体素子の多層配線構造体用の絶縁層を製造するための組成物を提供することにある。

また、本発明の他の一つの目的は、上記の組成物を用いて得られる絶縁性複合体薄膜、及び該複合体薄膜から得られる多孔性シリカ薄膜、ならびにそれらの用途を提供することにある。

本発明の上記及び他の諸目的、諸特徴並びに諸利益は、以下に述べる詳細な説明及び請求の範囲の記載から明らかになる。

#### 発明の詳細な説明

本発明によれば、(A) 下記式 (1) ~ (5) :



(式中、各Rは、各々独立に、炭素数1~6の直鎖状又は分岐状アルキル基を表し、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ は、各々独立に、水素原子又は炭素数1~6の1価の炭化水素基を表し、 $\text{R}^4$



は炭素数 1 ～ 6 の 2 価の炭化水素基を表わす。)

によってそれぞれ表わされる (1) テトラアルコキシシラン、  
(2) トリアルコキシシラン、(3) ジアルコキシシラン、  
(4) モノアルコキシシラン、(5) トリアルコキシシラン  
二量体よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種のアルコキシ  
シラン、但し、上記アルコキシシラン (3) 及び (4) より  
選ばれる少なくとも 1 種のアルコキシシランは、上記アルコ  
キシシラン (1)、(2) 及び (5) より選ばれる少なくと  
も 1 種のアルコキシシランと組合わせて用いる；

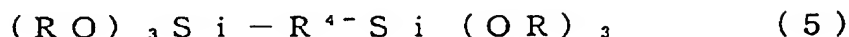
(B) 炭素数が 2 ～ 12 のエーテル基含有繰返し単位を有  
する脂肪族ポリエーテル鎖、炭素数が 2 ～ 12 のエステル基  
含有繰返し単位を有する脂肪族ポリエステル鎖、炭素数が  
2 ～ 12 のカーボネート基含有繰返し単位を有する脂肪族  
ポリカーボネート鎖、及び炭素数が 2 ～ 12 のアンハイドラ  
イド基含有繰返し単位を有する脂肪族ポリアンハイドライ  
ド鎖よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の脂肪族ポリマ  
ー鎖から主に構成される主鎖を有する少なくとも 1 種の有機  
ポリマー；及び

(C) 該アルコキシシラン (A) 及び該有機ポリマー (B)  
の溶媒であって、アミド結合を有する有機溶媒及びエステル  
結合を有する有機溶媒よりなる群から選ばれる少なくとも 1  
種の有機溶媒を含有する溶媒、  
を包含してなる、絶縁薄膜製造用アルコキシシランー有機ポ

リマー組成物が提供される。

次に、本発明の理解を容易にするために、まず本発明の基本的諸特徴及び好ましい態様を列挙する。

1. (A) 下記式 (1) ~ (5) :



(式中、各Rは、各々独立に、炭素数1~6の直鎖状又は分岐状アルキル基を表し、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ は、各々独立に、水素原子又は炭素数1~6の1価の炭化水素基を表し、 $\text{R}^4$ は炭素数1~6の2価の炭化水素基を表わす。)

によってそれぞれ表される (1) テトラアルコキシシラン、  
(2) トリアルコキシシラン、(3) ジアルコキシシラン、  
(4) モノアルコキシシラン及び (5) トリアルコキシシラン2量体よりなる群から選ばれる少なくとも1種のア  
ルコキシシラン、但し、上記アルコキシシラン (3) 及び (4) より選ばれる少なくとも1種のア  
ルコキシシランは、上記アルコキシシラン (1)、(2) 及び (5) より選ばれる少なくとも1種のア  
ルコキシシランと組合わせて用いる；

(B) 炭素数が2~12のエーテル基含有繰り返し単位を有する脂肪族ポリエーテル鎖、炭素数が2~12のエステル基

含有繰り返し単位を有する脂肪族ポリエステル鎖、炭素数が 2 ～ 12 のカーボネート基含有繰り返し単位を有する脂肪族ポリカーボネート鎖、及び炭素数が 2 ～ 12 のアンハイドライド基含有繰り返し単位を有する脂肪族ポリアンハイドライド鎖よりなる群より選ばれる少なくとも 1 種の脂肪族ポリマー鎖から主に構成される主鎖を有する少なくとも 1 種の有機ポリマー；及び

(C) 該アルコキシシラン (A) 及び該有機ポリマー (B) の溶媒であって、アミド結合を有する有機溶媒及びエステル結合を有する有機溶媒よりなる群より選ばれる少なくとも 1 種の有機溶媒を含有する溶媒、  
を包含してなる、絶縁薄膜製造用アルコキシシラン-有機ポリマー組成物。

2. 該アルコキシシラン (A) が、少なくとも 1 種の上記アルコキシシラン (1) と、上記アルコキシシラン (2) ～ (5) よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種のアルコキシシランとの混合物であることを特徴とする、前項 1 に記載の組成物。

3. 該アルコキシシラン (A) が、少なくとも 1 種の上記トリアルコキシシラン (2) であるか、或いは少なくとも 1 種の上記トリアルコキシシラン (2) と上記アルコキシシラン

## 10

(1) 及び (3) ~ (5) よりなる群から選ばれる少なくとも1種のアルコキシシランとの混合物であることを特徴とする、前項1に記載の組成物。

4. 該溶媒 (C) が、少なくとも1種のアルコールを更に含有することを特徴とする、前項1~3のいずれかに記載の組成物。

5. 該アルコキシシラン (A) の加水分解・脱水縮合反応を促進するための触媒として機能することのできる、少なくとも1種の酸を更に含有することを特徴とする、前項1~4のいずれかに記載の組成物。

6. 該有機ポリマー (B) が、数平均分子量が200から100万であり、炭素数が2~12のエーテル基含有繰返し単位を有するポリアルキレングリコールからなる脂肪族ポリエーテルであることを特徴とする、前項1~5のいずれかに記載の組成物。

7. 該組成物における該有機ポリマー (B) の含有量が、該アルコキシシラン (A) の全量が加水分解・脱水縮合されて得られる生成物1重量部に対して、0.1~10重量部であることを特徴とする、前項1~6のいずれかに記載の組成物。

8. 前項 1 ～ 7 のいずれかに記載の組成物を成形することにより薄膜を形成させ、

該薄膜中の該アルコキシシラン (A) を、その加水分解・脱水縮合反応によってゲル化させ、そして

該薄膜中に残存する溶媒 (C) を除去することを包含する方法によって得られる、シリカー有機ポリマー複合体薄膜。

9. 膜厚が 0.1 ～ 100  $\mu\text{m}$  であることを特徴とする、前項 8 に記載のシリカー有機ポリマー複合体薄膜。

10. 波長 0.4 ～ 0.7  $\mu\text{m}$  の可視光に対し透明であることを特徴とする、前項 8 または 9 に記載のシリカー有機ポリマー複合体薄膜。

11. 複数の絶縁層及びその上に形成された配線を包含し、該絶縁層の少なくとも 1 層が前項 8 ～ 10 のいずれかに記載のシリカー有機ポリマー複合体薄膜より構成されてなることを特徴とする、多層配線構造体。

12. 前項 11 の多層配線構造体を包含してなる半導体素子。

13. 前項8～10のいずれかに記載のシリカー有機ポリマー複合体薄膜から該有機ポリマーを除去することによって得られる、多孔性シリカ薄膜。

14. 平均孔径が1～500nmであることを特徴とする、前項13に記載の多孔性シリカ薄膜。

15. 該シリカー有機ポリマー複合体薄膜からの該有機ポリマーの除去を、該複合体薄膜を450℃以下の温度で加熱・焼成することによって行なうことを特徴とする、前項13又は14に記載の多孔性シリカ薄膜。

16. シリル化剤により表面処理されていることを特徴とする、前項13～15のいずれかに記載の多孔性シリカ薄膜。

17. 複数の絶縁層及びその上に形成された配線を包含し、該絶縁層の少なくとも1層が前項13～16のいずれかに記載の多孔性シリカ薄膜より構成されてなることを特徴とする、多層配線構造体。

18. 前項17の多層配線構造体を包含してなる半導体素子。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のアルコキシシランー有機ポリマー組成物の (A) 成分として用いられる少なくとも1種のアルコキシシランは、下記式 (1) ~ (5) :



(式中、各Rは、各々独立に、炭素数1~6の直鎖状又は分岐状アルキル基を表し、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ は、各々独立に、水素原子又は炭素数1~6の1価の炭化水素基を表し、 $\text{R}^4$ は炭素数1~6の2価の炭化水素基を表わす。)

によってそれぞれ表わされる (1) テトラアルコキシシラン、(2) トリアルコキシシラン、(3) ジアルコキシシラン、(4) モノアルコキシシラン、(5) トリアルコキシシラン2量体よりなる群から選ばれる。式中のRとして好適なアルキル基の例は、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基及びt-ブチル基である。また、式中の $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ として好適な原子又は1価の炭化水素基の例は、水素原子、メチル基及びフェニル基である。更に、式中の $\text{R}^4$ として好適な2価の炭化水素基の例は、メチレン基、エチレン基、イソプロピリデン基及

びフェニレン基である。

上記アルコキシシラン (A) は、上記アルコキシシラン (1)、(2) 及び (5) よりなる群から選ばれる少なくとも1種のアルコキシシランに、所望であれば、上記アルコキシシラン (3) 及び (4) よりなる群から選ばれる少なくとも1種のアルコキシシランを添加することにより得られるアルコキシシラン (A) であることが好ましい。特に、上記アルコキシシラン (A) が、

1) 少なくとも1種の上記アルコキシシラン (1) と、上記アルコキシシラン (2) ~ (5) よりなる群から選ばれる少なくとも1種のアルコキシシランとの混合物；

2) 少なくとも1種の上記トリアルコキシシラン (2) ；又は

3) 少なくとも1種の上記トリアルコキシシラン (2) と上記アルコキシシラン (1) 及び (3) ~ (5) よりなる群から選ばれる少なくとも1種のアルコキシシランとの混合物であることが好ましい。

上記アルコキシシラン (3) 及び (4) より選ばれる少なくとも1種のアルコキシシランは、上記アルコキシシラン (1)、(2) 及び (5) より選ばれる少なくとも1種のアルコキシシランと組合わせて用いる。

上記アルコキシシラン (A) が、上記アルコキシシラン (3) 及び (4) よりなる群から選ばれる少なくとも1種の



アルコキシシランであると、本発明の絶縁薄膜製造用組成物を成形して得られる薄膜中の上記アルコキシシラン（A）の加水分解・脱水縮合反応を起こさせた場合に、上記アルコキシシラン（A）をゲル化させることができない。従って後述する本発明のシリカー有機ポリマー複合体薄膜及び多孔性シリカ薄膜を得ることができない。

上記1）の態様において、上記アルコキシシラン（2）～（5）よりなる群から選ばれる少なくとも1種のアルコキシシランの含有量を低下させ、上記テトラアルコキシシラン（1）の含有量を高めると、上記アルコキシシラン（A）が加水分解・脱水縮合されて得られる生成物の架橋密度が高まり、後述する本発明のシリカー有機ポリマー複合体薄膜及び多孔性シリカ薄膜の機械的強度が向上する。

一方、上記1）の態様において、上記テトラアルコキシシラン（1）の含有量を低下させ、上記アルコキシシラン（2）～（5）よりなる群から選ばれる少なくとも1種のアルコキシシランの含有量を高めると、上記アルコキシシラン（A）が加水分解・脱水縮合されて得られる生成物の架橋密度が低下することにより、生成物にクラック（ひび割れ）が生じにくくなる。また、ケイ素原子に炭化水素基が直結している場合には炭化水素基の影響により、上記生成物の吸湿性が大幅に低下する。

上記アルコキシシラン（1）～（5）の各々は、オリゴマ

一化したものを用いてもよい。また上記アルコキシシラン

(1) ~ (3) 及び (5) の各々は、部分加水分解したものを用いてもよい。また、上記アルコキシシラン (1) ~ (5) の各々と縮合させることが可能な他の任意の金属アルコキシド、例えば、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、ホウ素、マグネシウム、ゲルマニウム、亜鉛、スズ、ニオブ、鉛、ストロンチウム、リチウム、バリウムの、 $C_1 \sim C_6$  のアルコキシド、好ましくはアルミニウム、チタン、ジルコニウムの  $C_1 \sim C_6$  アルコキシドを上記アルコキシシラン (1) ~ (5) に添加することも可能である。添加量は、アルコキシシラン (A) の重量に対し 30 重量% 以下が好ましい。

本発明において、上記アルコキシシラン (1) ~ (5) として用いることができるアルコキシシランの具体的な例として、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ ( $n$ -プロポキシ) シラン、テトラ ( $i$ -プロポキシ) シラン、テトラ ( $n$ -ブトキシ) シラン、テトラ ( $t$ -ブトキシ) シラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、フェニルジメトキシシラン、フェニルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、フェニルメチル

ジメトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリフェニルメトキシシラン、トリフェニルエトキシシラン、フェニルジメチルメトキシシラン、フェニルジメチルエトキシシラン、ジフェニルメチルメトキシシラン、ジフェニルメチルエトキシシラン、ジメチルメトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジフェニルメトキシシラン、ジフェニルエトキシシラン、ビス（トリメトキシシリル）メタン、ビス（トリエトキシシリル）メタン、1, 2-ビス（トリメトキシシリル）エタン、1, 2-ビス（トリエトキシシリル）エタン、1, 4-ビス（トリメトキシシリル）ベンゼン、1, 4-ビス（トリエトキシシリル）ベンゼンなどが挙げられる。この中でも特に、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン及びトリメチルエトキシシランが好ましい。

本発明のアルコキシシラン-有機ポリマー組成物の（B）成分として用いられる有機ポリマーとしては、後述する具体例より明らかな通り、炭素数が2～12のエーテル基含有繰返し単位を有する脂肪族ポリエーテル鎖、炭素数が2～12のエステル基含有繰返し単位を有する脂肪族ポリエステル鎖、炭素数が2～12のカーボネート基含有繰返し単位

を有する脂肪族ポリカーボネート鎖、及び炭素数が2～12のアンハイドライド基含有繰返し単位を有する脂肪族ポリアンハイドライド鎖よりなる群から選ばれる少なくとも1種の脂肪族ポリマー鎖から主に構成される主鎖を有する有機ポリマーが用いられる。

上記有機ポリマー（B）は、単独のポリマーであってもよく、複数のポリマーの混合物であってもよい。また、有機ポリマー（B）の主鎖は、本発明の効果を損なわない範囲で、上記以外の任意の繰返し単位を有するポリマー鎖を含んでいてもよく、又末端に官能基を有していてもよい。ポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアンハイドライドの末端は通常ヒドロキシル基またはカルボキシル基であるが、本発明における末端官能基はそれらに限定されず、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の官能基によって修飾されていても構わない。

炭素数が2～12のエーテル基含有繰返し単位を有する脂肪族ポリエーテルの例としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリトリメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリペンタメチレングリコール、ポリヘキサメチレングリコール、ポリジオキソラン、ポリジオキセパンなどのアルキレングリコール類を挙げることができる。

炭素数が2～12のエステル基含有繰返し単位を有する

脂肪族ポリカーボネートの例としては、ポリグリコリド、ポリカプロラクトン、ポリカプロラクトントリオール、ポリピバロラクトン等の、ヒドロキシカルボン酸の重縮合物やラクトンの開環重合物及びポリエチレンオキサレート、ポリエチレンスクシネート、ポリエチレンアジペート、ポリエチレンスベレート、ポリエチレンセバケート、ポリプロピレンアジペート、ポリオキシジエチレンマロネート、ポリオキシジエチレンアジペート等の、ジカルボン酸とアルキレングリコールの重縮合物、ならびにエポキシドと酸無水物との開環共重合物を挙げる事ができる。

炭素数が2～12のカーボネート基含有繰返し単位を有する脂肪族ポリカーボネートの例としては、ポリエチレンカーボネート、ポリプロピレンカーボネート、ポリトリメチレンカーボネート、ポリテトラメチレンカーボネート、ポリペンタメチレンカーボネート、ポリヘキサメチレンカーボネート等の、炭酸とアルキレングリコールの重縮合物を挙げる事ができる。

炭素数が2～12のアンハイドライド基含有繰返し単位を有する脂肪族ポリアンハイドライドの例としては、ポリマロニルオキシド、ポリアジポイルオキシド、ポリピメロイルオキシド、ポリスベロイルオキシド、ポリアゼラオイルオキシド、ポリセバコイルオキシド等の、ジカルボン酸の重縮合物を挙げる事ができる。

これらの中でも特に、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリカプロラクトン、ポリγ-ブチロラクトン、トリオール、ポリエチレンカーボネート、ポリペンタメチレンカーボネート、ポリヘキサメチレンカーボネート又はポリアジポイルオキシド、ポリアゼラオイルオキシド、ポリセバコイルオキシドを用いることが好ましい。

なお、アルキレングリコールとは、炭素数2以上のアルカンの、同一の炭素原子に結合していない2個の水素原子を、それぞれ水酸基に置換して得られる2価アルコールを指す。また、ジカルボン酸とは、酢酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸などのカルボキシル基を2個有する有機酸を指す。

上記有機ポリマー（B）として、上記以外の脂肪族ポリマーや芳香族ポリマーを用いると、生成するシリカー有機ポリマー複合体薄膜の均質性が不十分であったり、焼成温度が高くなる等の問題が生じ、現行の半導体素子製造プロセスで、本発明のシリカー有機ポリマー複合体薄膜や多孔性シリカ薄膜を製造することが困難になる。ただし、本発明の効果を損なわない範囲で、例えば粘度調整や塗布特性改善等の目的で他の任意のポリマーを添加しても差し支えない。

本発明の組成物における有機ポリマー（B）の含有量は、後述するシリカー有機ポリマー複合体薄膜や多孔質シリカ薄膜が有すべき物理学的特性によって変化するが、通常は上

記アルコキシシラン（A）の全量が加水分解、脱水縮合されて得られる生成物1重量部に対して、 $10^{-2}$ ～100重量部、好ましくは $10^{-1}$ ～10重量部、さらに好ましくは0.5～5重量部の範囲である。有機ポリマー（B）の含有量が上記生成物1重量部に対して $10^{-2}$ 重量部より少ないと、厚膜塗布ができず、また耐クラック性が出ないため複合体の特性が現れず、また十分な空隙率を有する多孔質シリカ薄膜が得られない。また100重量部より多くても、機械的特性が上がらないため複合体の特性が現れず、また十分な機械的強度を有する多孔質シリカ薄膜が得られないため実用性に乏しい。

有機ポリマー（B）の数平均分子量は200～100万であることが好ましい。ここで注目すべきことは、多孔質シリカ薄膜の空孔の大きさは有機ポリマーの分子量にあまり依存せず、極めて小さいことである。このことは本発明と従来技術の大きな相違点であって、本発明の複合体や多孔質シリカが半導体素子の多層配線構造体用の絶縁層として特に優れたものである一つの理由になる。

本発明のアルコキシシラン-有機ポリマー組成物組成物の（C）成分として用いられる、上記アルコキシシラン（A）及び有機ポリマー（B）の溶媒は、アミド結合を有する有機溶媒及びエステル結合を有する有機溶媒よりなる群から選ばれる少なくとも1種の有機溶媒を含有することが必要である。このような溶媒を用いないと、上記アルコキシシラン（A）

の加水分解・脱水縮合反応によるアルコキシシラン（A）のゲル化が効率的に進行しないため、後述するシリカー有機ポリマー複合体薄膜からの有機ポリマー（B）の除去の際に複合体薄膜が収縮してしまい、その結果空隙率の大きい、低誘電率の多孔質シリカ薄膜を得ることができなくなってしまう。前記した日本国特開平8-245278号及び7-100389号、並びにWO97/06896の方法において、空隙率の大きい多孔質が得られないのは、このような理由による。

また、上記溶媒（C）中のアミド結合を有する有機溶媒及びエステル結合を有する有機溶媒よりなる群から選ばれる少なくとも1種の有機溶媒は、後述するシリカー有機ポリマー複合体薄膜において、該薄膜中にほぼ分子状に分散した有機ポリマー（B）が会合して、ポリマーの相の大きさが大きくなることを抑制する効果を有する。一般に、本発明で用いられる有機ポリマー（B）とシリカとの相互作用はそれほど大きくないため、アミド結合を有する有機溶媒及びエステル結合を有する有機溶媒よりなる群から選ばれる少なくとも1種の有機溶媒を用いないと、後述するアルコキシシラン（A）のゲル化が進行する際に、有機ポリマー（B）の分子同士が集結する結果、後述するシリカー有機ポリマー複合体薄膜中に分散した有機ポリマー（B）が会合して、ポリマーの相の大きさが大きくなる。このような複合体薄膜を用いて後述する多孔質シリカ薄膜を製造すると、多孔質シリカ薄膜中に大



## 23

きな空孔が生じ、この空孔が半導体素子中の多層配線構造体の欠陥となることが多い。

溶媒（C）における、アミド結合を有する有機溶媒及び／又はエステル結合を有する有機溶媒の含有量は、溶媒（C）全体の1重量%以上であることが好ましい。含有量が1重量%より少ないと、アミド結合を有する有機溶媒及び／又はエステル結合を有する有機溶媒の効果が乏しく、シリカー有機ポリマー複合体薄膜中の有機ポリマー（B）が会合して、ポリマーの相の大きさが大きくなり、その結果、空孔が小さく空隙率が大きい多孔質シリカ薄膜を得られない場合がある。

本発明で用いることのできるアミド結合を有する溶媒としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジエチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N，N-ジエチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、N-ホルミルモルホリン、N-アセチルモルホリン、N-ホルミルピペリジン、N-アセチルピペリジン、N-ホルミルピロリジン、N-アセチルピロリジン、N，N'-ジホルミルピペラジン、N，N'-ジアセチルピペラジンなどのアミド類、テトラメチルウレア、N，N'-ジメチルイミダゾリジノンなどのウレア類などが挙げられる。また本発明で用いることのできるエステル結合を有する溶媒としては、ギ酸エチル、酢酸メチ

## 24

ル、酢酸エチル、乳酸エチル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールジアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、炭酸ジエチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレンなどが挙げられる。これらの中でも特に、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、テトラメチルウレア、N, N'-ジメチルイミダゾリジノン、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールジアセテート又はプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを用いることが好ましい。

アミド結合を有する有機溶媒及びエステル結合を有する有機溶媒よりなる群から選ばれる有機溶媒1種を、単独で溶媒(C)として用いてもよいが、アミド結合を有する有機溶媒及びエステル結合を有する有機溶媒よりなる群から選ばれる少なくとも2種の有機溶媒からなる混合溶媒、またはアミド結合を有する有機溶媒及びエステル結合を有する有機溶媒よりなる群から選ばれる少なくとも1種の有機溶媒及びその他の少なくとも1種の任意の有機溶媒からなる混合溶媒を溶媒(C)として用いると、本発明の組成物の粘度や、溶媒(C)の蒸発速度などを制御しやすくなるので好ましい。他の溶媒と混合する場合、他の溶媒としてはC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>の一価アルコール、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>の二価アルコール、グリセリンなどのアルコール類、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジ(n-ブ

ロピル) エーテル、ジイソプロピルエーテル、ジグリム、1, 4-ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチル(n-ブチル)ケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンなどのケトン類、アセトニトリル、プロピオニトリル、n-ブチロニトリル、イソブチロニトリルなどのニトリル類、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、スルホラン等を用いることができる。この中でも特に、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>の一価アルコール、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>の二価アルコール、グリセリン、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどの水酸基を有する溶媒を用いると、本発明の組成物を成形して薄膜を製造する際、膜厚の均一な薄膜を製造しやすくなるため好ましい。

本発明の組成物における溶媒(C)の量は、本発明の組成物全体の重量に対して0.05重量%以上であることが好ましい。これらの含有量が0.05重量%未満であると、本発明の組成物中のアルコキシシラン(A)が、その加水分解・脱水縮合反応によっても十分ゲル化しないため、実用性のあるシリカー有機ポリマー複合体薄膜や多孔質シリカ薄膜を得

難い場合がある。

本発明の組成物は、アルコキシシラン（A）の加水分解・脱水縮合反応を促進するための触媒として機能しうる物質を含有していてもよい。触媒として機能しうる物質の具体例としては、塩酸、硝酸、硫酸、燐酸、蟻酸、酢酸、蔞酸、マロン酸、マレイン酸及びトルエンスルホン酸などの酸、並びにアンモニア水、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、ピリジン、ピペリジン及びコリンなどの塩基が挙げられる。しかし、塩基を用いると多孔質シリカ薄膜の空孔が大きくなり過ぎる傾向があるため、酸を用いることが好ましい。酸、塩基はそれぞれ単独で用いても、2種以上を併用してもよい。また、酸、塩基の両者を用いて段階的に処理することも可能である。ここでいう「段階的に処理する」とは、例えば予め酸触媒で処理を施した後に塩基触媒で処理を施すこと、又はその逆を指す。この場合、組成物に2種類の触媒を添加する形になる。

これらの触媒の添加量は、アルコキシシラン（A）1モルに対し1モル以下、好ましくは $10^{-1}$ モル以下が適当である。1モルより多いと沈殿物が生成し、均質な多孔質シリカ薄膜が得られ難くなる場合がある。

本発明においてアルコキシシラン（A）の加水分解には水が必要である。水は予め本発明の組成物中に添加してもよいし、本発明の組成物に上記の触媒を水溶液として添加する場

合には、その溶媒である水を用いてもよい。また、アルコキシシラン（A）の加水分解を、周囲に十分な水蒸気を含む雰囲気下で行う場合には、特に水を添加しなくてもよい。本発明の組成物に水を添加する場合には、適当な水の添加量はアルコキシシラン（A）に含まれているケイ素原子1モルに対し $10^{-4}$ モル以下、好ましくは10モル以下である。 $10^{-4}$ モルより多いと、シリカー有機ポリマー複合体薄膜の均質性が低下する場合がある。

その他、所望であれば、例えば感光性付与のための光触媒発生剤、基板との密着性を高めるための密着向上剤、長期保存のための安定剤など任意の添加物を、本発明の趣旨を損なわない範囲で本発明の組成物に添加することができる。

以上のようにして得られる組成物を成形することにより薄膜を形成させ、得られた薄膜中のアルコキシシラン（A）を、その加水分解・脱水縮合反応によってゲル化させ、そして薄膜中に残存する溶媒（C）を除去することを包含する方法によって、シリカー有機ポリマー複合体薄膜を得ることができる。

なお、本発明において“シリカ”とは、 $\text{SiO}_2$ の他にケイ素上に炭化水素基や水素原子を有する、



〔 $\text{R}'$ は炭素数が1～6の炭化水素基、 $0 \leq x < 2$ 、 $0 \leq y < 2$ 、 $0 \leq (x + y) < 2$ 、 $1 < z \leq 2$ 〕で表されるものを含む。

本発明において、薄膜の形成は基板上に本発明の組成物を塗布することによって行う。薄膜の形成方法としては流延、浸漬、スピコートなどの公知の方法で行うことができるが、半導体素子の多層配線構造体用の絶縁層の製造に用いるにはスピコートが好適である。薄膜の厚さは組成物の粘度や回転速度を変えることによって $0.1 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲で制御できる。 $100 \mu\text{m}$ より厚いとクラックが発生する場合がある。半導体素子の多層配線構造体用の絶縁層としては、通常 $0.5 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$ の薄膜が用いられる。

基板としてはシリコン、ゲルマニウム等の半導体基板、ガリウムヒ素、インジウムアンチモン等の化合物半導体基

板等を用いることもできるし、これらの表面に他の物質の薄膜を形成したうえで用いることも可能である。この場合、薄膜としては、アルミニウム、チタン、クロム、ニッケル、銅、銀、タンタル、タングステン、オスミウム、白金、金などの金属からなる薄膜の他に、二酸化ケイ素、フッ素化ガラス、リンガラス、ホウ素－リンガラス、ホウケイ酸ガラス、多結晶シリコン、アルミナ、チタニア、ジルコニア、窒化シリコン、窒化チタン、窒化タンタル、窒化ホウ素、水素化シルセスキオキサン等の無機化合物からなる薄膜、メチルシルセスキオキサン、アモルファスカーボン、フッ素化アモルファスカーボン、ポリイミド、その他任意の有機ポリマーからなる薄膜を用いることができる。

薄膜の形成に先立ち、上記基板の表面を、あらかじめ密着向上剤で処理してもよい。この場合の密着向上剤としてはいわゆるシランカップリング剤として用いられるものやアルミニウムキレート化合物などを使用することができる。特に好適に用いられるものとして、3－アミノプロピルトリメトキシシラン、3－アミノプロピルトリエトキシシラン、N－（2－アミノエチル）－3－アミノプロピルトリメトキシシラン、N－（2－アミノエチル）－3－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、3－クロロプロピルトリメトキシシラン、3－クロロプロピルメチルジクロロシラン、3－クロロプロ

ピルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）、アルミニウムビス（エチルアセトアセテート）モノアセチルアセトネート、アルミニウムトリス（アセチルアセトネート）などが挙げられる。これらの密着向上剤を塗布するにあたっては、所望であれば他の添加物を加えたり、溶媒で希釈して用いてもよい。密着向上剤による処理は公知の方法で行う。

以上のようにして得られた薄膜中のアルコキシシラン（A）を、加水分解・脱水縮合反応によってゲル化させると、二酸化ケイ素様の三次元網目構造を有する生成物となる。

アルコキシシラン（A）の加水分解・脱水縮合反応の温度に特に制限されないが、通常は0～180℃、好ましくは30～150℃の範囲で行う。温度が0℃より低いと反応速度が小さく、アルコキシシラン（A）が十分ゲル化するのに長時間を要し、逆に180℃より高いと巨大なボイドが生成しやすく、後述するシリカー有機ポリマー複合体薄膜の均質性が低下する。アルコキシシラン（A）の加水分解・脱水縮合



反応に要する時間は熱処理の温度や触媒の量などによって異なるが、通常数分間～数日間の範囲である。

一般に、アルコキシシラン（A）のゲル化と溶媒（C）の少なくとも一部の蒸発は同時に起こるが、溶媒（C）の沸点や触媒の種類、添加量を調整することによって両者の速度を調節することも可能である。概して、アルコキシシラン（A）のゲル化が十分に進行するまでは、少なくとも溶媒（C）の一部が薄膜中に残存するように調整しておいた方が良好な結果を与える場合が多い。

該アルコキシシラン（A）のゲル化が完了した時点で溶媒（C）が薄膜中に残っている場合は、引き続いて薄膜の乾燥を行い、残存する溶媒（C）を除去する。乾燥温度は当然用いている溶媒の種類によって異なるが、通常30～250℃の範囲で行う。また減圧下で乾燥を行うのも有効である。ボイドの発生を制御し、均質なシリカー有機ポリマー複合体薄膜を得るために、徐々に温度を上昇させながら乾燥する方法も好ましい。

以上のようにして、シリカー有機ポリマー複合体薄膜を得ることができる。この時、上記の有機ポリマー（B）は、会合せずにほぼ分子鎖の状態になって複合体薄膜中に分散している。このように、会合せずにほぼ分子鎖の分散状態が得られると、複合体薄膜は波長0.4～0.7  $\mu\text{m}$ の可視光に対し透明となる。

このようにして得られたシリカー有機ポリマー複合体薄膜は、アルコキシシランだけを用いて得られる二酸化ケイ素薄膜に比べて誘電率が低く、また厚膜形成性があるので、このままで半導体素子の多層配線構造体用の絶縁層として用いることができる。しかし、さらに誘電率の低い、半導体素子の多層配線構造体用の絶縁層を得ることを目的として、この複合体薄膜を多孔質シリカ薄膜に変換することが好ましい。複合体薄膜の多孔質シリカ薄膜への変換は、複合体薄膜から有機ポリマー（B）を除去することによって行う。この時、上記したアルコキシシラン（A）のゲル化が十分に進行していれば、シリカー有機ポリマー複合体薄膜中の、有機ポリマー（B）の分子鎖が占めていた空間が、多孔質シリカ薄膜中の空孔としてつぶれずに残る。その結果、空隙率が高く、誘電率の低い多孔質シリカ薄膜を得ることができる。

有機ポリマー（B）を除去する方法としては、加熱焼成、プラズマ処理、溶媒抽出などが挙げられるが、現行の半導体素子製造プロセスにおいて容易実施可能であるという観点から、好ましいのは加熱焼成である。この場合、焼成温度は用いる有機ポリマー（B）の種類に依存するが、通常300℃～500℃、好ましくは350℃～450℃の範囲である。500℃より高いと、多孔質シリカ薄膜の空孔がつぶれて膜厚が著しく減少するとともに、誘電率が上昇してしまう。また300℃より低いと、有機ポリマー（B）の分解が十分で

なく、得られる多孔質シリカ薄膜に不純物として有機ポリマー（B）に由来する有機物が残存するため誘電率の低い多孔質シリカ薄膜が得られない危険がある。

焼成時間は1分～24時間の範囲で行う。1分より少ないと有機ポリマー（B）の分解が十分進行しないので、得られる多孔質シリカ薄膜に不純物として有機ポリマー（B）に由来する有機物が残存するため誘電率の低い多孔質シリカ薄膜が得られない危険がある。また通常有機ポリマー（B）の熱分解は24時間以内に終了するので、これ以上長時間の焼成は意味をなさない。

焼成は窒素、アルゴン、ヘリウムなどの不活性雰囲気下で行ってもよいし、酸素ガスを含むガス、例えば空気などの酸化性雰囲気下で行うことも可能である。一般的に、酸化性雰囲気下で焼成することによって、焼成温度が低くなり、焼成時間が短縮される傾向にある。また焼成をアンモニア又は水素を含む雰囲気下で行うと、上記のアルコキシシラン

（A）の加水分解・脱水縮合反応により得られる生成物中に残存しているシラノール基が反応して水素化あるいは窒化され、多孔質シリカ薄膜の吸湿性を低減させることができる。

本発明の組成物を用いて得られるシリカー有機ポリマー複合体薄膜および多孔質シリカ薄膜は、現行の半導体素子製造プロセスにおいて用いられる公知の方法で任意の形状に加工することができる。

## 34

得られた多孔質シリカ薄膜をシリル化剤で表面処理して、吸水性を抑えたり、他の物質との接着性を向上させたりすることも有効である。用いることのできるシリル化剤の例としてトリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、メチルジエトキシシラン、ジメチルビニルメトキシシラン、ジメチルビニルエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシランなどのアルコキシシラン類、トリメチルクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルクロロシラン、ジメチルビニルクロロシラン、メチルビニルジクロロシラン、メチルクロロジシラン、トリフェニルクロロシラン、メチルジフェニルクロロシラン、ジフェニルジクロロシランなどのクロロシラン類、ヘキサメチルジシラザン、N, N' -ビス(トリメチルシリル)ウレア、N-トリメチルシリルアセトアミド、ジメチルトリメチルシリルアミン、ジエチルトリエチルシリルアミン、トリメチルシリルイミダゾールなどのシラザン類などが挙げられる。シリル化の方法の例としては、塗布、浸漬、蒸気暴露などを挙げることができる。

本発明の組成物を用いることによって、特別な設備を用い

ることなく、現行の半導体素子製造プロセスにおいて容易に実施可能な方法により、誘電率の低いシリカー有機ポリマー複合体薄膜や、微小な空孔と高い空隙率とを有し、誘電率の低い多孔質シリカ薄膜を得ることができるため、本発明の組成物は、低誘電率の多層配線構造体用の絶縁層、特にLSIの多層配線構造体用の絶縁層の原料としてきわめて有用である。

発明を実施するための最良の形態

以下に実施例及び比較例により本発明を具体的に説明するが、これらは本発明の範囲を限定するものではない。

なお、シリカー有機ポリマー複合体薄膜および多孔質シリカ薄膜の評価は下記の装置を用いて行った。

(1) 表面積測定 ( $N_2$  B E T) : 日本国、島津製作所製窒素吸着式表面積測定装置を用いた。

(2) 膜厚測定 : 米国、S l o a n 社製 D E K T A K - I I A 型表面粗さ測定装置を用いた。

(3) 誘電率測定 : 米国、ヒューレット・パッカード社製 H P 4 2 8 0 型 C - V 測定装置を用いた。

(4) 透明性 : シリカー有機ポリマー複合体薄膜を厚さ 1 m m にスライスし、白地に 3 m m 角の黒色の文字が書かれた文字盤上に置いて、薄膜を通して文字が判読できれば透明であると判断した。

本発明で用いた有機ポリマー数の数平均分子量 ( $M_n$ ) は、テトラヒドロフランを搬送溶媒として用い、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (G P C) 法で測定し、標準単分散ポリスチレンを用いて求めた。

実施例及び比較例中の表 1 ~ 7 において以下のような略語を用いる。

T E O S : テトラエトキシシラン、

## 37

M T E S : メチルトリエトキシシラン、  
T M O S : テトラメトキシシラン、  
M T M S : メチルトリメトキシシラン、  
P E G : ポリエチレングリコール、  
P C L : ポリカプロラクトン、  
P C : ポリペンタメチレンーヘキサメチレン  
カーボネート、  
P V E E : ポリビニルエチルエーテル  
P V d F : ポリフッ化ビニリデン  
N M P : N-メチルピロリドン、  
D M F : N, N-ジメチルホルムアミド、  
E A : 酢酸エチル、  
E t O H : エタノール、及び  
M e O H : メタノール

## 実施例 1

テトラエトキシシラン 1.2 g、ポリエチレングリコール  
(数平均分子量 20000) 0.34 g を N-メチルピロリ  
ドン 2.0 g に溶解し、水 0.30 g と 0.10 N 硝酸 0.  
15 g を加え、室温で 2 時間攪拌した。この溶液をポリテト  
ラフルオロエチレン製時計皿上に流延し、120℃にて 1 時  
間放置し、テトラエトキシシランをゲル化した。得られたも  
のを 180℃にて真空乾燥することによって、シリカー有機

ポリマー複合体薄膜を得た。得られた複合体薄膜は透明であった。

#### 実施例 2 ～ 14

アルコキシシラン、有機ポリマー、溶媒の種類を変えた以外は、実施例 1 と同じ操作を行った。用いたアルコキシシラン、有機ポリマー及び溶媒の種類及び量、並びに結果を表 1 に示す。ゲル重量とは、原料のアルコキシシランが全て加水分解、脱水縮合した場合に得られる生成物の重量の計算値である。

得られたシリカー有機ポリマー薄膜はいずれも透明であった。



表 1

実施例	原料	分量/g	ゲル重量/g	ポリマー	分子量	分量/g	溶媒	ゲル外観
1	TEOS	1.2	0.34	PEG	20000	0.34	NMP	透明
2	TEOS	1.2	0.34	PEG	20000	0.68	NMP	透明
3	MTES	0.9	0.34	PEG	20000	0.34	DMF	透明
4	MTES	0.9	0.34	PEG	600	0.51	NMP	透明
5	MTMS	0.7	0.34	PEG	20000	0.34	NMP	透明
6	MTMS	0.7	0.34	PEG	1000	0.68	EA	透明
7	TMOS + MTMS(1/1)	0.8	0.34	PEG	2000	0.51	EA	透明
8	TEOS	1.2	0.34	PCL	600	0.34	DMF	透明
9	MTMS	0.7	0.34	PCL	600	0.34	DMF	透明
10	MTMS	0.7	0.34	PC	20000	0.34	NMP	透明
11	TEOS	1.2	0.34	PEG	20000	0.68	NMP+EiOH(2/8)	透明
12	MTES	0.9	0.34	PEG	20000	0.85	NMP+EiOH(2/8)	透明
13	MTMS	0.7	0.34	PEG	600	1.05	DMF+EG(5/5)	透明
14	MTMS	0.7	0.34	PEG	20000	0.34	NMP+MeOH(3/7)	透明

## 比較例 1 ～ 4

有機ポリマーとしてポリビニルエチルエーテル（P V E E）およびポリフッ化ビニリデン（P V d F）を用いた以外は実施例 1 と同じ操作を行った。結果を表 2 に示す。比較例 1 ～ 4 においては、透明均質なゲル体を得ることができなかった。

表 2

比較例	原料	分量/g	ゲル重量/g	ポリマー	分子量	分量/g	溶媒	結果
1	TEOS	1.2	0.34	PVEE	3800	0.34	NMP	均質にゲル化せず
2	TEOS	1.2	0.34	PVdF	71000	0.34	DMF	不透明なゲルが生成
3	MTMS	0.7	0.34	PVdF	71000	0.34	NMF	不透明なゲルが生成
4	MTMS	0.7	0.34	PVdF	71000	0.34	EA	不透明なゲルが生成

## 実施例 15 ～ 26

ポリエチレングリコール（数平均分子量 20000）、ポリカプロラクトン（数平均分子量 600）又はポリペンタメチレンーヘキサメチレンカーボネート（数平均分子量 2000）0.17 g を、N, N-ジメチルホルムアミド（DMF）、N-メチルピロリドン（NMP）、酢酸エチル又はテトラヒドロフラン（THF）と DMF との 6 / 4 混合物 1.5 g に溶解させ、テトラエトキシシラン 0.60 g（SiO<sub>2</sub> に換算すると 0.17 g）、0.1 N 塩酸 0.15 g を加え、室温で 1 時間攪拌した。この溶液に 0.1 N アンモニア水溶液 0.5 g を加えたところ、テトラエトキシシランは速やかにゲル化し、溶液全体がゼリー状の生成物となった。これらのゼリー状生成物の外観は表 3 に示したとおり、すべて無色透明であった。

表 3

実施例	ポリマー	DMF	NMP	Ethyl acetate	THF+DMF (6/4)
15~18	PEG	T	T	T	T
19~22	PCL	T	T	T	T
23~26	PC	T	T	T	T

T: Transparent, O:Opaque

## 比較例 5 ～ 7

溶媒としてアセトニトリルを用いた以外は、実施例 15 ～ 26 と同じ操作を行った。得られたゼリー状生成物の外観は、表 4 に示すようにいずれも白色不透明なものになった。

表 4

比較例	ポリマー	Acetonitrile
5	PEG	O
6	PCL	O
7	PC	O

T: Transparent, O:Opaque

## 実施例 27

エチルシリケート 40 (日本国、コルコート社製) 0.43 g、ポリプロピレングリコール (数平均分子量 4000) 0.17 g をジメチルホルムアミド 1.2 g、エタノール 0.8 g の混合溶媒に溶解させた。この溶液に 0.1 N アンモニア水溶液 0.2 g を加えたものを、シャーレ中に流延し、薄膜を形成した後、シャーレを密封し、室温にて終夜放置して、エチルシリケート 40 をゲル化させた。その後 60℃ から 120℃ まで徐々に加温し、120℃ に保ったまま真空中に減圧することによって薄膜を乾燥し、厚さ 1.3 mm の透明なシリカー有機ポリマー複合体薄膜を得た。得られた複合体薄膜を空気中にて 450℃、2 時間加熱焼成し、有機ポリマーを除去して多孔質シリカ薄膜を得た。窒素吸着法でこの多孔質シリカ薄膜の比表面積を測定したところ  $990 \text{ m}^2/\text{g}$  であった。このことは、得られた多孔質シリカ薄膜の空孔径が小さいことを示すものである。

## 比較例 8

エチルシリケート 40 (日本国、コルコート社製) 0.43 g、ポリスチレン (数平均分子量 8000) 0.17 g をメチルエチルケトン 2.0 g に溶解させた。この溶液に 0.1 N アンモニア水溶液 0.2 g を加えたものを、シャーレ中に流延し、薄膜を形成した後、シャーレを密封し、室温にて



## 47

終夜放置して、エチルシリケート40をゲル化させた。その後60℃から120℃まで徐々に加温し、120℃に保ったまま真空中に減圧することによって薄膜を乾燥し、不透明なシリカー有機ポリマー複合体薄膜を得た。得られた複合体薄膜を空気中にて450℃、2時間加熱焼成して多孔質シリカ薄膜に変換した。この多孔質シリカ薄膜0.13gを用いて比表面積を測定したところ $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以下と非常に小さな値であった。このことは、得られた多孔質シリカ薄膜の空孔径が大きいことを示す。

## 実施例28

テトラエトキシシラン (TEOS) 1.2g とポリエチレングリコール (数平均分子量20000) 0.17g をN, N'-ジメチルイミダゾリジノンとプロピレングリコールメチルエーテルアセテートの混合溶媒 (重量比2/1) に溶解させ、水0.5g と0.1N塩酸0.15g を添加して4時間攪拌した。得られた溶液を窒化チタン薄膜付きシリコンウェハ上に毎分1500回転の速度でスピンコートして薄膜を形成し、120℃にて薄膜を1時間加熱して、テトラアルコキシシランのゲル化及び溶媒の除去を行い、シリカー有機ポリマー複合体薄膜を得た。さらに、得られた複合体薄膜を窒素雰囲気下450℃にて1時間焼成することにより、有機ポリマーを除去して、多孔質シリカ薄膜に変換した。この試料

を耐圧容器に入れ真空減圧した後に、室温にてヘキサメチルジシラザンの蒸気を導入する操作を行って、空孔表面をトリメチルシリル基で修飾し疎水化した。この薄膜の上部にSU-8製のマスクを通してアルミニウムを蒸着し、直径1.7 mmの電極を作製した。この試料を用いて多孔質シリカ薄膜の1 MHzにおける誘電率を測定したところその値は3.5であり、SiO<sub>2</sub>の誘電率である4.5を大きく下回っていた。

#### 実施例 29 ～ 32

ポリエチレングリコールの量を変えた以外は実施例 28 と同じ操作を行って多孔質シリカ薄膜を製造し、その誘電率を測定した。結果を表 5 に示す。得られた多孔質シリカ薄膜の誘電率はいずれも低い値を示した。

表 5

実施例	原料	ポリマー	ポリマー/シリカ(重量比)	複合体の膜厚/ $\mu\text{m}$	焼成後の膜厚/ $\mu\text{m}$	膜厚の減少率	誘電率(1MHz)
28	TEOS	PEG	0.5	0.65	0.48	26%	3.5
29	TEOS	PEG	1.0	1.19	0.83	30%	2.7
30	TEOS	PEG	1.5	0.93	0.63	32%	2.5
31	TEOS	PEG	2.0	1.02	0.64	37%	2.2
32	TEOS	PEG	3.0	1.09	0.71	35%	1.7

49

## 実施例 3 3

メチルトリメトキシシラン (MTMS) 0.70 g とポリエチレングリコール (数平均分子量 20000) 0.17 g を N-メチルピロリドン、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、メタノールの混合溶媒 (重量比 2 / 1 / 4) に溶解させ、水 0.30 g と 0.1 N 硝酸 0.15 g を添加して 3 時間攪拌した。得られた溶液を窒化チタン薄膜付きシリコンウェハ上に毎分 1500 回転の速度でスピコートし薄膜を形成し、得られた薄膜を 120℃ にて 1 時間加熱して MTMS のゲル化及び溶媒の除去を行い、シリカー有機ポリマー複合体薄膜を得た。さらに得られた複合体薄膜を窒素雰囲気下 450℃ にて 1 時間焼成し、有機ポリマーを除去して、多孔質シリカ薄膜に変換した。この薄膜の上部に SUS 製のマスクを通してアルミニウムを蒸着し、直径 1.7 mm の電極を作製した。この試料を用いて多孔質シリカ薄膜の 1 MHz における誘電率を測定したところ 2.8 であり、 $\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}$  の誘電率である 3.1 を下回る結果となった。

## 実施例 3 4 ~ 3 6

ポリエチレングリコールの添加量を変えた以外は実施例 3 1 と同じ操作を行って多孔質シリカ薄膜を製造し、その誘電率を測定した。結果を表 6 に示す。得られた多孔質シリカ薄膜の誘電率はいずれも低い値を示した。

表 6

実施例	原料	ポリマー	ポリマー/シリカ(重量比)	複合体の膜厚/ $\mu\text{m}$	焼成後の膜厚/ $\mu\text{m}$	膜厚の減少率	誘電率(1MHz)
33	MTMS	PEG	0.5	1.03	0.74	28%	2.8
34	MTMS	PEG	1.0	0.94	0.63	33%	2.4
35	MTMS	PEG	1.5	1.06	0.67	37%	2.1
36	MTMS	PEG	3.5	1.00	0.64	36%	1.6

5 1

## 比較例 9

メチルトリメトキシシラン (MTMS) 0.70 g とポリエチレングリコール (数平均分子量 20000) 0.17 g をメタノールに溶解させ、水 0.30 g と 0.1 N 硝酸 0.15 g を添加して 2 時間攪拌した。この溶液をシリコンウェハ上に毎分 1500 回転の速度でスピコートして薄膜を形成し、120℃にて薄膜を 1 時間加熱して MTMS のゲル化と溶媒の除去を行い、厚さ 0.87  $\mu\text{m}$  のシリカー有機ポリマー複合体薄膜を得た。さらに得られた複合体薄膜を窒素雰囲気下 450℃にて 1 時間焼成して有機ポリマーを除去して、多孔質シリカ薄膜に変換したところ、膜厚は 0.45  $\mu\text{m}$  であり、焼成前に比べて 48% も減少していた。焼成により有機ポリマーが除去される際に生成するはずの空孔が潰れてしまったためと考えられる。

## 比較例 10 ~ 11

ポリエチレングリコールの添加量を変えた以外は比較例 9 と同じ操作を行って、シリカー有機ポリマー複合体薄膜の焼成前後の膜厚変化を調べた。結果を表 7 に示す。得られた複合体薄膜はいずれも加熱焼成前後の膜厚の減少が著しかった。

表 7

比較例	原料	ポリマー	ポリマー/シリカ (重量比)	複合体の塗膜/ $\mu\text{m}$	焼成後の塗膜/ $\mu\text{m}$	膜厚の減少率
9	MTMS	PEG	0.5	0.87	0.45	48%
10	MTMS	PEG	1.0	0.36	0.14	61%
11	MTMS	PEG	1.5	1.14	0.47	59%

53

## 実施例 37

メチルトリメトキシシラン 0.6 g、ポリセバシン酸無水物（数平均分子量 1900）0.1 g を N, N-ジメチルホルムアミド 1.0 g に溶解し、水 0.05 g と 0.1 N 塩酸 0.1 g を加え、室温で 1 時間攪拌した。この溶液をポリテトラフルオロエチレン製時計皿上に流延して薄膜を形成し、得られた薄膜を 100℃ にて 1 時間放置し、メチルトリメトキシシランをゲル化した。さらに薄膜を 180℃ にて真空乾燥することによって、シリカー有機ポリマー複合体薄膜を得た。複合体薄膜は透明であった。

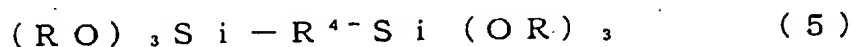


### 産業上の利用可能性

本発明の絶縁薄膜製造用アルコキシシラン-有機ポリマー組成物を成形して薄膜を形成させ、得られた薄膜中のアルコキシシランを加水分解・脱水縮合反応させて該アルコキシシランをゲル化し、そして残存する溶媒を除去して得られるシリカー有機ポリマー複合体薄膜、及び複合体薄膜より有機ポリマーを除去して得られる多孔質シリカ薄膜は、誘電率が低く、半導体素子の多層配線構造体用の絶縁層として適しているのみならず、現行の半導体素子製造プロセスにおいて容易に実施可能な方法で製造することが可能である。従って、本発明の絶縁薄膜製造用アルコキシシラン-有機ポリマー組成物は、LSI等の半導体素子の多層配線構造体用の絶縁層の製造において極めて有利に用いることができる。

## 請 求 の 範 囲

1. (A) 下記式 (1) ~ (5) :



(式中、各 R は、各々独立に、炭素数 1 ~ 6 の直鎖状又は分岐状アルキル基を表し、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  及び  $\text{R}^3$  は、各々独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 6 の 1 価の炭化水素基を表し、 $\text{R}^4$  は炭素数 1 ~ 6 の 2 価の炭化水素基を表わす。)

によってそれぞれ表される (1) テトラアルコキシシラン、(2) トリアルコキシシラン、(3) ジアルコキシシラン、(4) モノアルコキシシラン及び (5) トリアルコキシシラン 2 量体よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種のアルコキシシラン、但し、上記アルコキシシラン (3) 及び (4) より選ばれる少なくとも 1 種のアルコキシシランは、上記アルコキシシラン (1)、(2) 及び (5) より選ばれる少なくとも 1 種のアルコキシシランと組合わせて用いる；

(B) 炭素数が 2 ~ 12 のエーテル基含有繰り返し単位を有する脂肪族ポリエーテル鎖、炭素数が 2 ~ 12 のエステル基含有繰り返し単位を有する脂肪族ポリエステル鎖、炭素数が

2～12のカーボネート基含有繰り返し単位を有する脂肪族ポリカーボネート鎖、及び炭素数が2～12のアンハイドライド基含有繰り返し単位を有する脂肪族ポリアンハイドライド鎖よりなる群より選ばれる少なくとも1種の脂肪族ポリマー鎖から主に構成される主鎖を有する少なくとも一種の有機ポリマー；及び

(C) 該アルコキシシラン (A) 及び該有機ポリマー (B) の溶媒であって、アミド結合を有する有機溶媒及びエステル結合を有する有機溶媒よりなる群より選ばれる少なくとも1種の有機溶媒を含有する溶媒、を包含してなる、絶縁薄膜製造用アルコキシシラン-有機ポリマー組成物。

2. 該アルコキシシラン (A) が、少なくとも1種の上記アルコキシシラン (1) と、上記アルコキシシラン (2) ～ (5) よりなる群から選ばれる少なくとも1種のアルコキシシランとの混合物であることを特徴とする、請求項1に記載の組成物。

3. 該アルコキシシラン (A) が、少なくとも1種の上記トリアルコキシシラン (2) であるか、或いは少なくとも1種の上記トリアルコキシシラン (2) と上記アルコキシシラン (1) 及び (3) ～ (5) よりなる群から選ばれる少なくとも

も1種のアлкоキシシランとの混合物であることを特徴とする、請求項1に記載の組成物。

4. 該溶媒(C)が、少なくとも1種のアルコールを更に含有することを特徴とする、請求項1～3のいずれかに記載の組成物。

5. 該アルコキシシラン(A)の加水分解・脱水縮合反応を促進するための触媒として機能することのできる、少なくとも1種の酸を更に含有することを特徴とする、請求項1～4のいずれかに記載の組成物。

6. 該有機ポリマー(B)が、数平均分子量が200から100万であり、炭素数が2～12のエーテル基含有繰り返し単位を有するポリアルキレングリコールからなる脂肪族ポリエーテルであることを特徴とする、請求項1～5のいずれかに記載の組成物。

7. 該組成物における該有機ポリマー(B)の含有量が、該アルコキシシラン(A)の全量が加水分解・脱水縮合されて得られる生成物1重量部に対して、0.1～10重量部であることを特徴とする、請求項1～6のいずれかに記載の組成物。

8. 請求項1～7のいずれかに記載の組成物を成形することにより薄膜を形成させ、

該薄膜中の該アルコキシシラン(A)を、その加水分解・脱水縮合反応によってゲル化させ、そして

該薄膜中に残存する溶媒(C)を除去することを包含する方法によって得られる、シリカー有機ポリマー複合体薄膜。

9. 膜厚が0.1～100 $\mu$ mであることを特徴とする、請求項8に記載のシリカー有機ポリマー複合体薄膜。

10. 波長0.4～0.7 $\mu$ mの可視光に対し透明であることを特徴とする、請求項8または9に記載のシリカー有機ポリマー複合体薄膜。

11. 複数の絶縁層及びその上に形成された配線を包含し、該絶縁層の少なくとも1層が請求項8～10のいずれかに記載のシリカー有機ポリマー複合体薄膜より構成されてなることを特徴とする、多層配線構造体。

12. 請求項11の多層配線構造体を包含してなる半導体素子。

13. 請求項8～10のいずれかに記載のシリカー有機ポリマー複合体薄膜から該有機ポリマーを除去することによって得られる、多孔性シリカ薄膜。

14. 平均空孔径が1～500nmであることを特徴とする、請求項13に記載の多孔性シリカ薄膜。

15. 該シリカー有機ポリマー複合体薄膜からの該有機ポリマーの除去を、該複合体薄膜を450℃以下の温度で加熱・焼成することによって行なうことを特徴とする、請求項13又は14に記載の多孔性シリカ薄膜。

16. シリル化剤により表面処理されていることを特徴とする、請求項13～15のいずれかに記載の多孔性シリカ薄膜。

17. 複数の絶縁層及びその上に形成された配線を包含し、該絶縁層の少なくとも1層が請求項13～16のいずれかに記載の多孔性シリカ薄膜より構成されてなることを特徴とする、多層配線構造体。

18. 請求項17の多層配線構造体を包含してなる半導体素子。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/03186

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> Int.C1 <sup>6</sup> C08L83/04, 67/02, 69/00, 71/02, C08K5/10, 5/20, C08J5/18, 9/26, B32B27/00, C01B33/12, H01L21/3205, 21/316 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.C1 <sup>6</sup> C08L83/04, 67/02, 69/00, 71/02, C08K5/10, 5/20, C08J5/18, 9/26 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 8-245278, A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 24 September, 1996 (24. 09. 96), Claims ; page 3, column 4, Par. No. [0013] to page 4, column 6, Par. No. [0022] (Family: none)	1-18
A	JP, 7-100389, A (Nippon Oil Co., Ltd.), 18 April, 1995 (18. 04. 95), Claims ; page 4, column 5, Par. No. [0019] to page 5, column 7, Par. No. [0027] (Family: none)	1-18
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search 2 October, 1998 (02. 10. 98)		Date of mailing of the international search report 13 October, 1998 (13. 10. 98)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.		Authorized officer Telephone No.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP98/03186

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>8</sup> C08L83/04, 67/02, 69/00, 71/02, C08K5/10, 5/20,  
C08J5/18, 9/26, B32B27/00, C01B33/12,  
H01L21/3205, 21/316

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>8</sup> C08L83/04, 67/02, 69/00, 71/02, C08K5/10, 5/20  
C08J5/18, 9/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 8-245278, A (工業技術院長) 24. 9月. 1996 (24. 09. 96), 特許請求の範囲, 第3頁第4欄【0013】-第4頁第6欄【0022】 (ファミリ ーなし)	1-18
A	JP, 7-100389, A (日本石油株式会社) 18. 4月. 1995 (18. 04. 95), 特許請求の範囲, 第4頁第5欄【0019】-第5頁第7欄【0027】 (ファミリ ーなし)	1-18

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02. 10. 98

国際調査報告の発送日

13.10.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

宮坂 初男

4J

7729

電話番号 03-3581-1101 内線 3459